

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-069794  
(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl. C30B 29/04  
H01L 21/205

(21)Application number : **05-214192** (71)Applicant : **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**  
(22)Date of filing : **30.08.1993** (72)Inventor : **NISHIBAYASHI YOSHIKI**  
**TOMIKAWA TADASHI**  
**SHIKADA SHINICHI**

**(54) SEMICONDUCTOR DIAMOND AND METHOD FOR FORMING THE SAME**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an n-type semiconductor of low resistance by doping diamond with a nitrogen atom and a boron atom in specific concentration ranges.

**CONSTITUTION:** Diamond is doped with a reaction gas obtained by adding a nitrogen atom-containing gas such as N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O and a boron atom-containing gas such as B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> or B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> to a mixed gas prepared by diluting CH<sub>4</sub> with H<sub>2</sub> by CVD method (chemical vaporphase growth method) to dope diamond with  $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> nitrogen atom and boron atom in 100CB2CN>CB wherein C's nitrogen atom concentration and CB is boron atom concentration to give an n-type semiconductor diamond which has  $\geq 1 \mu 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> carrier concentration,  $\leq 40$  seconds half-value width of rocking curve in 2 crystallization method of X-ray diffraction. This diamond is applicable to both artificial (high-pressure synthesis) bulk single crystal or thin-film polycrystal or thin-film single crystal (epitaxial film) by a vapor-phase synthesis method and has  $\leq 1 \times 10^5$  Ω.cm specific resistance.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 12.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3374866

[Date of registration] 29.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3374866号

(P3374866)

(45)発行日 平成15年2月10日(2003.2.10)

(24)登録日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 30 B 29/04

H 01 L 21/205

識別記号

F I

C 30 B 29/04

R

W

H 01 L 21/205

請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-214192

(22)出願日 平成5年8月30日(1993.8.30)

(65)公開番号 特開平7-69794

(43)公開日 平成7年3月14日(1995.3.14)

審査請求日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(73)特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

西林 良樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住  
友電気工業株式会社 伊丹製作所内

富川 唯司

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住  
友電気工業株式会社 伊丹製作所内

鹿田 真一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住  
友電気工業株式会社 伊丹製作所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外4名)

審査官 藤原 敬士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体ダイヤモンド及びその形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド中に窒素原子およびボロン原子がドーピングされており、且つ、窒素原子の濃度(CN)と、ボロン原子の濃度(CB)とが $100CB \geq CN > CB$ の範囲にあることを特徴とするn型半導体ダイヤモンド。

【請求項2】 気相合成法でダイヤモンドを形成する方法において、窒素原子を含むガスと、ボロン原子を含むガスとを添加した反応ガスを用いて、ダイヤモンド中に窒素原子およびボロン原子を $100CB \geq CN > CB$ の範囲(CN:窒素原子の含有濃度、CB:ボロン原子の含有濃度)でドーピングすることを特徴とするn型半導体ダイヤモンドの形成方法。

【請求項3】 ダイヤモンド中に窒素原子とボロン原子とがドーピングされており、窒素原子の濃度(CN)と

2

ボロン原子の濃度(CB)とが $100CB \geq CN > CB$ の範囲にあり、且つ、キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることを特徴とするn型半導体ダイヤモンド。

【請求項4】 ダイヤモンド中に窒素原子およびボロン原子がドーピングされており、窒素原子の濃度(CN)とボロン原子の濃度(CB)とが $100CB \geq CN > CB$ の範囲にあり、且つ、X線回折の2結晶法でのロッキングカーブの半値幅が40秒以下であることを特徴とするn型半導体ダイヤモンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ダイオード、トランジスタ等の半導体デバイスに使用可能な半導体ダイヤモンドに関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドに関しては、高温下、放射線照射下等の厳しい環境下で安定に動作するデバイスとして、あるいは高出力での動作にも耐え得るデバイスとしての応用が注目されている。

【0003】ダイヤモンドが高温下でも動作可能な理由としては、バンドギャップが5.5 eVと大きいことが挙げられている。このことは、半導体のキャリアが制御されなくなる温度範囲（真性領域）が1400°C以下には存在しないことを示しているためである。

【0004】しかしながら、ダイヤモンドでは低抵抗のn型半導体が現在に至るまで得られておらず、このことはデバイスの応用製品開発において、非常に大きな障害となっていた。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ダイヤモンド半導体の低抵抗n型半導体及びその形成方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】ダイヤモンドは、シリコン（Si）と同様に、III族元素の添加によりp型半導体となり、V族元素を添加するとn型半導体となることが期待される。しかしながら、ダイヤモンドを構成する炭素は原子半径が小さく且つ密度が大きいため、どの様な不純物でもダイヤモンド中に混入が可能というわけではなく、ボロン、窒素、あるいはリンといった比較的原子半径の小さな元素が混入可能である。

【0007】しかしながら、窒素原子をドナーとしてダイヤモンド中にドーピングすると、そのドナーレベルは非常に深く（1 eVから2 eV程度に）なってしまう。これは、ボロンのアクセプターレベル（0.37 eV）に比較しても非常に大きいため、単に窒素原子をドナーとしてダイヤモンド中にドーピングしたのでは、低抵抗のn型半導体は得られない。

【0008】本発明者は鋭意研究の結果、ダイヤモンド中の窒素原子濃度を非常に高くすることにより、窒素の準位間でキャリアの伝導が可能となり、室温においても低抵抗の伝導性が得られることを見出だした。

【0009】本発明の半導体ダイヤモンドは、上記知見に基づくものであり、より詳しくは、ダイヤモンド中に窒素原子が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上ドーピングされたことを特徴とするものである。

【0010】上述したように本発明によれば、窒素原子濃度を非常に高くすることにより低抵抗n型のダイヤモンド半導体が得られる。バンドギャップが1.1 eVの純粋なSiは非常に抵抗率の大きなものであることを考慮すれば、不純物準位が1~2 eVもあるようなドーパント（窒素原子）を用いて低抵抗半導体を得るという本発明の発想は、従来のそれとは全く異質のものである。

【0011】本発明者は更に研究を進めた結果、ダイヤモンド中に、窒素原子のみならずボロン原子を特定の濃

度範囲でドーピングすることが、上記した課題の解決に極めて効果的であることを見出だした。

【0012】したがって本発明によれば、更に、ダイヤモンド中に窒素原子およびボロン原子がドーピングされており、且つ、窒素原子の濃度（CN）と、ボロン原子の濃度（CB）とが $100 \text{ CB} \geq CN > CB$ の範囲にあることを特徴とするn型半導体ダイヤモンドが提供される。

【0013】本発明者の知見によれば、ダイヤモンド中に低濃度で窒素原子をドープした場合において窒素の準位が深いのは、ダイヤモンド中に窒素原子が入ることによって、結晶構造が局部的に歪んでいるためと考えられる。したがって本発明者の知見によれば、窒素原子のダイヤモンドへの混入によって生じた格子の歪みを、上記したようなボロン原子の添加によって緩和させて窒素の準位を浅くすることにより、室温においても、低抵抗の伝導性が得られるものと考えられる。

#### 【0014】

【作用】ダイヤモンドは、バンドギャップが5.5 eVと大きいため、真性領域に相当する温度領域は、ダイヤモンドが熱的に安定な1400°C以下には存在せず、更に、ダイヤモンドは化学的にも非常に安定である。また、ダイヤモンドの熱伝導率は20（W/cm・K）とSiの10倍以上であり、放熱性にも優れている。更に、ダイヤモンドは、キャリアの移動度が大きい（電子移動度：2000（cm²/V・秒）、ホール移動度：2100（cm²/V・秒）、300K）、誘導率が小さい（K=5.5）、破壊電界が大きい（E=5×10⁶ V/cm）などの特徴を有しているため、ダイヤモンドを用いることにより高周波で大電力用のデバイスを作製することができる。

【0015】本発明は、ダイヤモンドデバイスにおいて不可欠なn型又はp型半導体を実現するために、ダイヤモンドの中に多量の窒素原子のドーピングを行い、あるいは窒素原子と一緒にボロン原子をダイヤモンド中にドーピングしている。

【0016】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0017】（半導体性ダイヤモンド）本発明が適用可能な半導体性ダイヤモンドは、特に制限されない。例えば、ダイヤモンドが人工（高圧合成）のバルク単結晶であっても、気相合成法による薄膜多結晶あるいは薄膜単結晶（エピタキシャル膜）であっても、本発明の効果は変わらない。

【0018】本発明の半導体ダイヤモンドは、n型であってもp型であってもよいが、素子への適用上は、n型である方が好ましい。

【0019】本発明の半導体性ダイヤモンドの抵抗率は、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、更には $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（特に $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）であることが好ましい。

【0020】上記抵抗率の測定においては、例えば、以下の測定条件が好適に使用可能である。

【0021】測定法：四端子法

測定条件：一定電流（ $10 \mu A \sim 1 mA$ ）のもとで電圧測定（ $1 \sim 100 V$ ）を行なう。

【0022】（ダイヤモンド形成方法）ダイヤモンド膜を気相合成により形成する場合、その形成方法としては例えれば以下のような各種の方法を用いることが可能である。

【0023】（1）直流または交流電界により放電を起こし、原料ガスを活性化する方法、（2）熱電子放射材を加熱し、原料ガスを活性化する方法、（3）ダイヤモンドを成長させる表面を、イオンで衝撃する方法、

（4）レーザーや紫外線などの光で原料ガスを励起する方法、及び（5）原料ガスを燃焼させる方法上記いずれの方法も本発明に用いることが可能であり、いずれの方法を用いた場合にも、発明の効果は変わらない。

【0024】本発明においてダイヤモンドに窒素原子をドーピングする方法としては、ドーパント量の調節が容易な点からは、CVD法（化学的気相成長法）を用いることが好ましい。

【0025】（CVD法）CVD法において用いられる反応ガス（ないし原料ガス）は、基板上へのダイヤモンドの析出・成長が可能である限り特に制限されない。より具体的には例えば、この反応ガスとしては、 $CH_4$ を $H_2$ で希釈した混合ガス、エチルアルコール又はアセトンを $H_2$ で希釈した混合ガス、あるいは $CO$ を $H_2$ で希釈した混合ガス等が好適に使用可能である。

【0026】本発明において、窒素原子をドープしたダイヤモンドを得る場合、上記反応ガスに、所望の窒素原子濃度に対応した量の窒素原子含有ガスを添加して用いればよい。このような窒素原子含有ガスとしては、例えれば、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 等が好適に使用可能

（N分析）

1次イオン：	$C s^+$
加速電圧：	$10 kV$
電流：	$580 nA$
ラスタサイズ：	$250 \mu m$ 角
分析面積：	直径 $62 \mu m \phi$

（ボロン原子の濃度）本発明のn型半導体ダイヤモンドに窒素原子およびボロン原子がドーピングされている場合、ドーピングされた窒素原子の濃度（CN）とボロン原子の濃度（CB）とは、n型半導体としての特性と伝導性とのバランスの点からは、 $100CB \geq CN > CB$ の関係を有していることが好ましく、更には $10CB \geq CN > CB$ の関係を有していることが好ましい。この場合、伝導性の点からは、窒素原子の濃度は $10^{17} cm^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【0033】上記ボロン原子の濃度は、例えれば、上記SIMSにより測定することができ、このSIMS測定に

である。

【0027】本発明において、窒素原子およびボロン原子をドープしたダイヤモンドを得る場合、上記反応ガスに、所望の窒素原子濃度およびボロン原子濃度にそれぞれ対応した量の窒素原子含有ガスおよびボロン原子含有ガスを添加して用いればよい。このようなボロン原子含有ガスとしては、例えれば、 $B_2H_6$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_2(CH_3)_3$ 、 $B_2(OCH_3)_3$ 等が好適に使用可能である。

【0028】（高圧合成法）高圧合成法を用いる場合、原料、溶媒、及び／又は高圧合成容器中に窒素を含む原料を添加して、高圧合成法で窒素含有ダイヤモンドを形成しても、あるいは窒素とボロンを含む原料を添加して高圧合成法で窒素およびボロンを含有するダイヤモンドを形成しても、本発明の効果は変わらない。

【0029】（イオン注入法）また、イオン注入によって窒素を添加する方法も利用可能である。この場合、注入直後の試料においては、通常は上記の効果を得ることが困難であるが、例えれば注入の条件を調節する（高温状態で注入する等）か、結晶性の回復の処理（水素プラズマ処理等）を調節することによって、上記の効果を得ることが可能である。

【0030】（窒素原子の濃度）本発明の半導体ダイヤモンドにドーピングされた窒素原子の濃度は $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 以上であることが好ましい。他のドーパントとともに窒素原子をダイヤモンドにドーピングする場合、半導体としての特性の点からは該窒素原子の濃度は $1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【0031】上記窒素原子の濃度は、例えれば、2次イオン質量分析法（SIMS）により測定することができる。このSIMSにおいては、例えれば、以下の測定条件が好適に使用可能である。

【0032】

（B分析）

$O_2^+$
$15 kV$
$2000 nA$
$250 \mu m$ 角
$62 \mu m \phi$

おいては、上記に示した測定条件（B分析）を用いることができる。

【0034】（キャリア濃度）本発明の半導体ダイヤモンドにおいては、伝導性の点から、キャリア濃度は $1 \times 10^{16} cm^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【0035】上記キャリア濃度は、例えれば、ホール係数の測定に基づいて求めることができる（例えれば、青木昌治、南日康夫共訳「半導体の物理」46頁、1969年、産業図書を参照）。

【0036】このホール係数の測定においては、例えれば、以下の測定条件が好適に使用可能である。

## 【0037】印加磁場： 5000ガウス

試料電流： 0.01~1mA（この範囲では、電流の値はキャリア濃度の測定結果にほとんど影響を与えない。）

（結晶性）本発明の半導体ダイヤモンドの結晶性は、X線回折の2結晶法（Double-crystal method）によって評価することが可能である。より具体的には、本発明の半導体ダイヤモンドにおいては、X線回折の2結晶法におけるロッキングカーブ（rocking curve）の半値幅は、40秒以下（更には20秒以下、特に10秒以下）であることが好ましい。

【0038】ここに、「X線回折の2結晶法」とは、1結晶法における試料である第2結晶C<sub>2</sub>の前に、もう一つの結晶C<sub>1</sub>（モノクロメータおよびコリメータの働きをする第1結晶）を置いて、X線回折の平行性および単色性を向上させた方法をいう。本発明においては、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>の反射によるX線ビームの進路のふれが逆方向になるような配置（一配置）で、且つ、C<sub>1</sub>による反射の次数（m）およびC<sub>2</sub>による反射の次数（n）が等しい配置（一平行配置）を用いる。この「一平行配置」は、角度に対する分解能が極めて高い。一方、「ロッキングカーブ」とは、結晶に単色X線をあて、ブレッジ条件を満たす方位付近で結晶を回転したときの回折線の強度分布曲線をいう。

【0039】上記した2結晶法によって測定されるロッキングカーブの半値幅（ΔW<sub>D</sub>）は、近似的に次式で与えられる。

$$[\text{0040}] \quad (\Delta W_D)^2 = (\Delta W_1)^2 + (\Delta W_2)^2 + \delta^2$$

ここに、ΔW<sub>1</sub>とΔW<sub>2</sub>は、それぞれ第1および第2結晶のDarwin plateauxの幅であり、

$$\delta = (\Delta \lambda / \lambda) (\tan \theta_{B1} - \tan \theta_{B2})$$

である。上式において、θ<sub>B1</sub>とθ<sub>B2</sub>とは、それぞれの結晶におけるブレッジ角であり、λはX線の波長であり、Δλは特性X線の半値幅（例えば、CuKα<sub>1</sub>線については5.8×10<sup>-4</sup>オングストローム）である。なお、上記した「X線回折の2結晶法」の詳細については、文献（西林他、第53回秋季応物予稿集、408頁、1992年；「ダイヤモンド単結晶の2結晶法による評価」）を参照することができる。

【0041】上記ロッキングカーブの測定においては、例えば、以下の測定条件が好適に使用可能である。

【0042】X線管、35kV、10mA

## ダイヤモンド（004）平行配置

以下、実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明する。

## 【0043】

## 【実施例】

## 実施例1

高圧高温合成法により合成した人工の単結晶ダイヤモンド基板（Ib型）の（100）面上、およびSi基板上に、それぞれ、マイクロ波プラズマCVD法によってノンドープ・ダイヤモンド層を形成し、該ノンドープ層の上に、更に窒素ドープ・ダイヤモンド層を形成した試料を用意した。それぞれの膜は、典型的には次の条件で成膜した。

## 【0044】（ノンドープ層）

H<sub>2</sub> 流量： 100SCCM

CH<sub>4</sub> 流量： 0.5~6SCCM

圧力： 40Torr

パワー： 300W

基板温度： 約800°C

膜厚： 約2μm

## （窒素ドープ層）

H<sub>2</sub> 流量： 100SCCM

CH<sub>4</sub> 流量： 0.5~6SCCM

NH<sub>3</sub> 流量： 5SCCM

圧力： 40Torr

パワー： 300W

基板温度： 約800°C

膜厚： 約1μm

一方、比較のための試料として、窒素ドープ膜を形成しないノンドープ・ダイヤモンド層（膜厚：2μm）のみの試料も形成した。このようにして形成した比較用試料の膜の伝導性は、抵抗率が極めて大きかったため特定できなかった。該抵抗率は、10<sup>10</sup>Ω·cm以上であった。

【0045】上記のようにして形成した窒素ドープ試料の膜（窒素ドープ層）のホール効果を測定したところ、その伝導型はn型であることが判明した。該窒素ドープ層に含有される窒素原子の量をSIMSにより測定し、且つ、その抵抗率を4端子法により測定した。測定結果をまとめて下記表1（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示す。

## 【0046】

## 【表1】

メタン濃度 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	基板温度 °C	アンモニア流量 NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	含有窒素 cm <sup>-3</sup>	抵抗率 Ω・cm
0.5%	850 °C	0.001	2×10 <sup>18</sup>	2×10 <sup>6</sup>
		0.005	1×10 <sup>19</sup>	2000
		0.01	2×10 <sup>19</sup>	200
		0.1	2×10 <sup>20</sup>	30
		1	2×10 <sup>21</sup>	5
		10	5×10 <sup>21</sup>	2
6%	850 °C	0.001	7×10 <sup>19</sup>	6×10 <sup>5</sup>
		0.01	8×10 <sup>19</sup>	200
		0.1	9×10 <sup>20</sup>	20
		1	5×10 <sup>21</sup>	4
		10	1×10 <sup>22</sup>	3

【0047】表1に示したように、膜中の窒素原子濃度が $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>以上において、低抵抗のn型半導体ダイヤモンドが形成できた。

【0048】更に、上記窒素ドープ膜のキャリア濃度の温度依存性を調べたところ、図1（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示すような結果が得られた。図1に示したように、窒素原子濃度（N）が一定値以上の場合には、キャリア濃度は、ほとんど温度の影響を受けないことが判明した。また、上記測定の結果から、キャリア

濃度が $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>以上であれば、 $1 \times 10^5$  Ω・cm以下の抵抗率が得られることも判明した。

【0049】窒素ドープ膜の成膜条件を変えた以外は、上記と同様にして窒素ドープ膜を形成した。得られた結果を、下記表2（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示す。

【0050】

【表2】

メタン濃度 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	基板温度 °C	アンモニア流量 NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	窒素濃度 cm <sup>-3</sup>	抵抗率 Ω・cm
0.5%	950 °C	0.1	$1 \times 10^{20}$	50
	850 °C	0.1	$2 \times 10^{20}$	30
	750 °C	0.1	$4 \times 10^{20}$	30
1%	850 °C	0.1	$3 \times 10^{20}$	50
2%	850 °C	0.1	$4 \times 10^{20}$	25
4%	850 °C	0.1	$8 \times 10^{20}$	20
6%	950 °C	0.1	$8 \times 10^{20}$	30
	850 °C	0.1	$8 \times 10^{20}$	20
	750 °C	0.1	$9 \times 10^{20}$	20

【0051】Si基板上に窒素ドープ膜を形成した場合にも、表1、表2、および図1に示した結果（単結晶ダイヤモンド基板上に成膜した場合）と同様の傾向が見られた。Si基板上に窒素ドープ膜を形成した場合に比べて、単結晶ダイヤモンド基板上に窒素ドープ膜を成膜した場合の方が、より抵抗率が低く、良好な窒素ドープ膜が得られた。

#### 【0052】実施例2

人工の単結晶ダイヤモンド基板（Ib型）の（100）面上、およびSi基板上に、それぞれ、マイクロ波プラズマCVD法によってノンドープ・ダイヤモンド層を形成し、該ノンドープ層上に窒素とボロンを同時にドープ

したダイヤモンド層を形成した試料を用意した。それぞれの膜は、典型的には次の条件で成膜を行った。

【0053】（ノンドープ層）

H<sub>2</sub> 流量： 100 SCCM

CH<sub>4</sub> 流量： 0.5~6 SCCM

圧力： 40 Torr

パワー： 300W

基板温度： 約850°C

膜厚： 約2 μm

（窒素およびボロンドープ層）

H<sub>2</sub> 流量： 100 SCCM

CH<sub>4</sub> 流量： 0.5~6 SCCM

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (水素希釈100ppm) 流量: 1 SCCM

NH<sub>3</sub> 流量: 0.5 SCCM

圧力: 40 Torr

パワー: 300W

基板温度: 約850°C

膜厚: 約1 μm

一方比較のための試料として、窒素およびボロンドープ膜を形成しないノンドープ・ダイヤモンド層（膜厚: 2 μm）のみの試料も形成した。このようにして形成した比較用試料の膜の抵抗率は、実施例1と同様に  $10^{10} \Omega \cdot cm$  以上であった。

【0054】上記のようにして形成した窒素およびボロンドープ試料の膜（窒素・ボロンドープ層）のホール効果を測定したところ、その伝導型はn型であることが判明した。該窒素・ボロンドープ層に含有される窒素原子およびボロン原子の量を SIMS により測定し、且つ、その抵抗率を4端子法により測定した。測定結果（膜の窒素原子の量、ボロン原子の量、および抵抗率）をまとめて下記表3（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示す。

【0055】

【表3】

メタン濃度 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	基板濃度	アンモニア量 NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	ジボラン量 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub>	窒素量 cm <sup>-3</sup>	ボロン量 cm <sup>-3</sup>	抵抗率 Ω · cm
0.5%	850°C	0.01%	0.5ppm	$1 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{14}$	$> 5 \times 10^6$
		0.01%	2ppm	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{15}$	20000
		0.01%	20ppm	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{16}$	2000
		0.01%	200ppm	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{17}$	p型
		0.1%	10ppm	$2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{16}$	$> 1 \times 10^6$
		0.1%	200ppm	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{16}$	3000
		0.1%	400ppm	$2 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{16}$	600
		0.1%	400ppm	$2 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{17}$	300
		0.1%	4000ppm	$2 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{18}$	p型
		1%	2000ppm	$2 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{18}$	30
6%	850°C	5%	10000ppm	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{19}$	5
		0.01%	2ppm	$1 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{17}$	300
		0.1%	20ppm	$1 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{18}$	20
		1%	200ppm	$1 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{19}$	3
		10%	2000ppm	$1 \times 10^{21}$	$2 \times 10^{20}$	0.3

【0056】表3に示したように、窒素原子の濃度(CN)と、ボロン原子の濃度(CB)とが  $100CB \geq CN > CB$  を満たす範囲において、低抵抗のn型半導体ダイヤモンドが形成できた。

【0057】更に、上記窒素・ボロンドープ膜のキャリア濃度の温度依存性を調べたところ、図2（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示すような結果が得られた。図2に示したように、活性化エネルギーは、ボロ

ンを含有していない膜と比較して、非常に小さくなっている。室温でも低抵抗を実現していることが判明した。

【0058】窒素・ボロンドープ膜の成膜条件を変えた以外は、上記と同様にして窒素・ボロンドープ膜を形成した。得られた結果を、下記表4（ダイヤモンド基板上に成膜した場合）に示す。

【0059】

【表4】

メタン濃度 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	基板温度 °C	アンモニア流量 NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	ジボラン流量 B2H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub>	含有窒素 cm <sup>-3</sup>	抵抗率 Ω・cm
0.5%	950 °C	1%	2000 ppm	$1 \times 10^{19}$	40
	850 °C	1%	2000 ppm	$2 \times 10^{19}$	30
	750 °C	1%	2000 ppm	$4 \times 10^{19}$	30
1%	850 °C	1%	2000 ppm	$2 \times 10^{19}$	30
2%	850 °C	1%	1000 ppm	$4 \times 10^{19}$	20
4%	850 °C	1%	200 ppm	$1 \times 10^{20}$	3
6%	850 °C	1%	200 ppm	$1 \times 10^{20}$	3

【0060】Si基板上に窒素・ボロンドープ膜を形成した場合にも、表3、表4、および図2に示した結果（単結晶ダイヤモンド基板上に成膜した場合）と同様の結果が得られた。Si基板上に窒素・ボロンドープ膜を形成した場合に比べて、単結晶ダイヤモンド基板上に窒素・ボロンドープ膜を成膜した場合の方が、より抵抗率が低かった。

#### 【0061】実施例3

基板として、天然のIIaおよびIaのダイヤモンドの(100)面を用いた以外は、実施例1および2と同様にして、窒素ドープ膜および窒素・ボロンドープ膜をそれぞれ形成したところ、実施例1ないし2とほぼ同様な結果が得られた。

#### 【0062】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、ダイヤモンド中に窒素原子が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上ドーピングされた半導体ダイヤモンドが得られる。

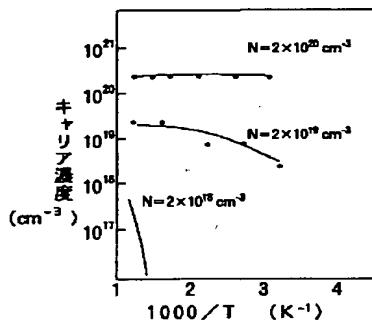
【0063】本発明の半導体ダイヤモンドにおいては、室温～600°Cの温度範囲でキャリア濃度にほとんど温度依存性がなく、しかもダイヤモンド中のキャリアの密度を制御して形成することが可能である。本発明により得られる室温でも低抵抗のn型半導体ダイヤモンドは、様々なデバイスに応用することができ、例えば、室温から高温までの温度範囲で、あるいは放射線照射下、および／又は高出力での動作で安定したダイオード特性、トランジスタ特性等を示す半導体デバイスに応用することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

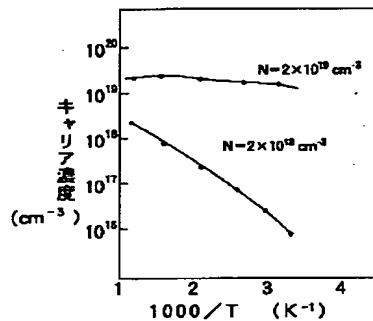
【図1】実施例1で得られた窒素ドープ・ダイヤモンド膜におけるキャリア濃度の温度依存性を示すグラフである。

【図2】実施例2で得られた窒素・ボロンドープダイヤモンド膜におけるキャリア濃度の温度依存性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5-29610 (J P, A)  
特開 平4-238895 (J P, A)  
特開 平4-266020 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.C1.7, D B名)  
C30B 29/04  
H01L 21/205